Lactone und Ringerweiterungen im Gebiet der Truxinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Hans-Erich Anker

aus Gent.

1935

Buchdruckerei Thiele, Gütersloh i. Westf.

Lactone und Ringerweiterungen im Gebiet der Truxinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Hans-Erich Anker

aus Gent.

1 9 3 5

Buchdruckerei Thiele, Gütersloh i. Westf.

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1935.

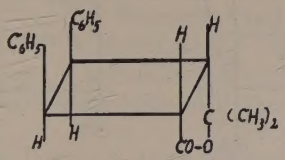
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Theoretischer Teil.

Aus den Estersäuren der Truxinsäuren lassen sich durch Grignardsche Reaktion Oxysäuren herstellen, welche die Oxygruppe in γ-Stellung zum Carboxyl tragen. Liegen die beiden Gruppen auf der selben Seite des Cyclobutanringes, so wird leicht unter Wasseraustritt zwischen den beiden charakteristischen Gruppen ein Lacton entstehen; andernfalls kann unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln die Oxygruppe mit einem benachbarten Wasserstoffatom austreten, und es bildet sich eine ungesättigte Säure. Es wurden die Derivate der β, ζ und neo-Truxinsäure untersucht. Da die beiden ersteren cis-Dicarbonsäuren sind, ergaben sie wie erwartet die Lactone, die letztere aber als trans-Dicarbonsäure eine beständige Oxysäure.

Zuerst wurde die β-Truxinsäure bearbeitet. Als Ausgangsmaterial diente die β-Truxin-äthyl-estersäure, die leicht durch Aufspalten von β-Truxinsäure-anhydrid mittels Alkohol gewonnen wird [1]). Die Estersäure wurde mit Magnesiumbrommethyl zur Umsetzung gebracht, und es entstand ein Lacton von nachstehender Formel:



Die Ringbildung tritt also unter den Bedingungen der Grignardschen Reaktion sofort ein. Das Lacton läßt sich alkalisch verseifen, jedoch beim Ausfällen der freien Oxysäure aus der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure wird der Lactonring gleich wieder geschlossen.

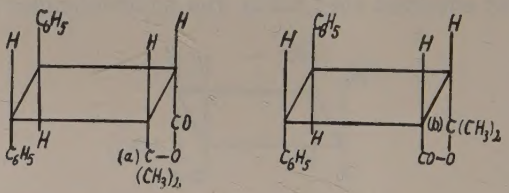
Nun wurde versucht, nach der Verseifung des Lactons ein Derivat der Oxysäure zu gewinnen, welches die Carboxylgruppe in so veränderter Form enthielt, daß die Lactonbildung nicht mehr von selbst eintreten konnte, denn dann wäre es möglich gewesen die Oxygruppe mit einem benachbarten Wasserstoffatom abzuspalten, um zu einer ungesättigten Säure zu gelangen. Das Lacton wurde mit der berechneten Menge Kali verseift, und das entstandene Ka-

[1]) Stoermer und Lachmann, B. 59, 645 (1926).

liumsalz der Oxysäure mit Dimethylsulfat geschüttelt; es entstand aber wieder das Lacton. Deshalb wurde aus dem Kaliumsalz der Oxysäure das Silbersalz hergestellt, und dieses mit Jodmethyl umgesetzt. Es bildete sich schnell Jodsilber, ein Zeichen, daß die Veresterung gelungen war; doch wurde hieraus durch Methanolabspaltung das Lacton zurückgebildet, wie aus der freien Oxysäure. Ferner wurde das Lacton mit Eisessig, Anilin oder Phosphorpentachlorid im Bombenrohr erhitzt; es trat keine Aufspaltung oder Umlagerung ein. Es besteht also eine sehr große Neigung zur Bildung des Lactons.

Um die Kenntnisse über diese Körperklasse zu erweitern, wurde auf dem gleichen Wege mit Magnesiumbromphenyl das entsprechende β-Truxin-diphenyl-lacton hergestellt. Dieses ist wesentlich schwerer verseifbar als das Dimethylhomologe, und da es nach der Verseifung momentan beim Ansäuren das Lacton wiederbildet, wurden keine Versuche angestellt, ein Derivat der offenen Oxysäure zu gewinnen.

Wie schon oben erwähnt, wurden die ζ-Truxinsäurelactone entsprechend den β-Truxinsäure-lactonen hergestellt, und zwar sowohl die Methyl- als auch die Phenyl-lactone. Da die ζ-Truxinsäure asymmetrisch gebaut ist, liefert sie zwei Estersäuren und auch daraus zwei Lactone, die in der Formel durch die Indices a und b unterschieden werden [2]).



Die ζ-Truxin-a-äthyl-estersäure [3]) ist leicht darzustellen und wurde deshalb zur Gewinnung der a-Lactone herangezogen. Die b-Lactone wurden aus ζ-Truxin-b-methyl-estersäure [4]) hergestellt, trotz ihrer geringeren Ätherlöslichkeit, da diese wesentlich besser zu gewinnen ist, als die b-Äthylestersäure.

Aus den Estersäuren entstehen in guter Ausbeute die Lactone. Das Reaktionsgemisch muß etwa doppelt so lange erhitzt werden, wie bei der β-Truxinsäure, aber dann findet der volle Umsatz der zugegebenen Estersäure statt. Aus ζ-Truxin-a-äthyl-estersäure und Magnesiumbrommethyl bildet sich das ζ-Truxin-a-dimethyl-lacton.

---

[2]) Stoermer und Klockmann, B. 58, 1166 (1925).
[3]) Stoermer und Scholtz, B. 54, 92 (1920).
[4]) Stoermer und Klockmann, B. 58, 1176 (1925).

Es ist leicht verseifbar, und geht nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung nach 24 Std. von selbst wieder in das Lacton über. Kurzes Aufkochen in 2-n-HCl bildet sofort das Lacton wieder. Ebenso verhält sich das ζ-Truxin-b-dimethyl-lacton, das aus ζ-Truxin-b-methylestersäure und Magnesiumbrommethyl hergestellt wurde.

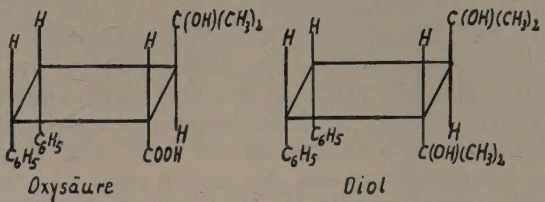
Bei der Einwirkung von Magnesiumbromphenyl auf ζ-Truxin-a-äthyl-estersäure entsteht zunächst die Oxysäure. Deren Salze sind schwer in Wasser löslich; verd. Lösungen des Natriumsalzes bilden kolloidale Gallerte. Beim Stehen an der Luft oder unter Salzsäure tritt langsam Lactonbildung ein, die jedoch nach 24 Std. noch nicht vollständig ist. Schneller tritt die Wasserabspaltung beim Erhitzen ein. Schon bei der Kontrolle des Schmelzpunktes zeigt die frisch gefällte und auf Ton abgepreßte Oxysäure den Schmelzpunkt des fast reinen Lactons an. Nach 10 Min. Kochen in Essigsäure-anhydrid geht die Oxysäure vollständig in ihr Lacton über.

Aus ζ-Truxin-b-methylestersäure und Magnesiumbromphenyl entsteht ebenfalls erst nur die Oxysäure. Diese ist genau so schwer löslich, wie die isomere a-Oxysäure. Die Lactonbildung tritt hier etwas schwerer ein, aber bei nur geringem Erhitzen wird auch hier bald der Ring gebildet. Ein Umkristallisieren der Oxysäure aus Methanol, Alkohol oder Eisessig ist nicht möglich, da die Säure zu schwer löslich ist, und bei dem Siedepunkt der Lösungsmittel immer reichlich Lacton entsteht. In Dioxan ist die Oxysäure mäßig löslich, aber bei dessen hohem Siedepunkt ist die Wasserabspaltung so stark, daß viel Oxysäure in Lacton übergeht, und dieses ist wesentlich leichter löslich, sodaß zur Kristallisation stark eingeengt werden muß. Dabei wird dann die Lactonbildung vollständig. Durch kurzes Aufkochen mit Essigsäure-anhydrid wird die Ringbildung ebenfalls vollständig.

Nun wurde die neo-Truxin-b-äthyl-estersäure [5]) der gleichen Grignardschen Reaktion unterworfen wie die beiden anderen Truxinsäuren. Die neo-Truxinsäure bildet die gleichen isomeren Halbester wie die ζ-Truxinsäure [6]). Da die neo-Truxinsäure eine trans-Dicarbonsäure ist, muß die entstehende Oxysäure die charakteristischen Gruppen in trans-Stellung enthalten und es ist mithin die Lactonbildung ausgeschlossen, falls nicht eine Umlagerung eintritt. Bei dieser Darstellung tritt etwas Diol auf, es reagiert demnach die Grignardlösung auch mit der freien COOH-Gruppe. Dieser ungewollte Reaktionsverlauf wird um so stärker hervortreten, je mehr Grignardlösung im Überfluß vorhanden ist. Deshalb wurden immer nur 3 Mol Grignardreagens auf 1 Mol Estersäure genommen. Es

[5]) Stoermer und Asbrand B. 64, 2796 (1931).
[6]) Stoermer und Asbrand ebenda.

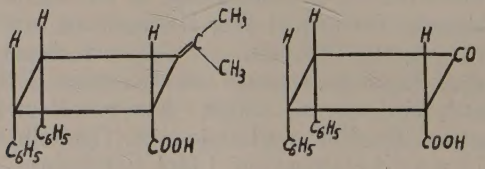
berechnen sich dabei 2 Mol auf die Estergruppe und 1 Mol auf das Carboxyl, welch letzteres beim Zersetzen des Reaktionsgemisches wieder abgespalten wird.



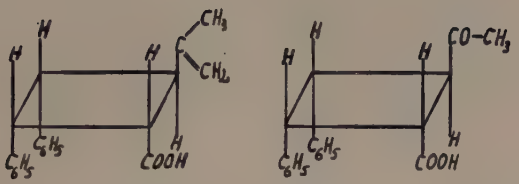
Ein scharfer Schmelzpunkt ist für die Oxysäure nicht zu erzielen, da offenbar beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr eine Wasserabspaltung eintritt; wird die Oxysäure 1 Std. auf der Temperatur des Schmelzpunktes gehalten, so ist nachher ein Teil nicht mehr sodalöslich. Dies spricht für eine Lactonbildung unter Umlagerung, über die noch später berichtet wird.

Die Wasserabspaltung aus der Oxysäure zu einer ungesättigten Säure, die beim Abbau der α-Truxillsäure sehr leicht vor sich ging [7]), ist auf den dort beschriebenen Wegen nicht möglich. In siedender Salzsäure, Eisessiglösung und Eisessiglösung + gasförmiger Salzsäure ist die Oxysäure beständig. Wird die Oxysäure dagegen mit der gleichen Menge Phosphorpentoxyd in wasserfreiem Benzol erhitzt, so entsteht ein sodaunlösliches Produkt neben sehr wenig ungesättigter Säure. Nimmt man aber Eisessig und Phosphorpentoxyd, so entsteht hauptsächlich ungesättigte Säure und nur wenig von dem Sodaunlöslichen.

Um die Lage der Doppelbindung in der ungesättigten Säure festzulegen, wurde diese nach den Angaben von Stroh [8]) in Essigester ozonisiert. Wäre die Doppelbindung semicyclisch, müßte eine β-Ketonsäure bei der Ozonisation entstehen, die sofort CO_2 verlieren würde. Da das erhaltene Produkt eine beständige Säure war, mußte die Doppelbindung in der ungesättigten Säure extracyclisch gelagert sein und sich daraus eine γ-Ketonsäure gebildet haben.

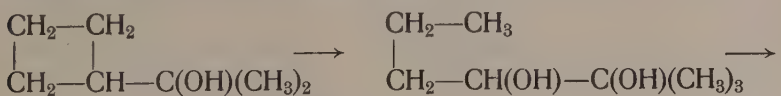


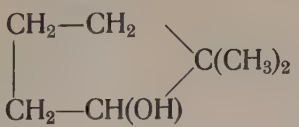
[7]) Stroh, Diss. Rostock, S. 14.
[8]) Ebenda S. 9.



Auch die Analysenwerte stimmen auf die letzte Formel. Die entstandene Ketonsäure bildet leicht ein Semicarbazon. Der gleiche Reaktionsverlauf wurde bei Versuchen von cand. chem. Starck im hiesigen Institut mit der δ-Truxinsäure festgestellt.

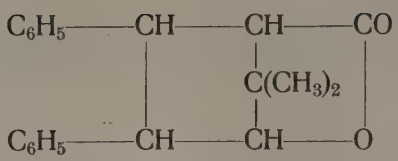
Das bei der Wasserabspaltung aus der Oxysäure gewonnene sodaunlösliche Produkt erwies sich als ein Lacton, und das gleiche Lacton vom Schmelzpunkt 146° wurde auch aus der δ-Truxin-dimethyloxysäure durch cand. chem. Starck gewonnen (s. o.). Es lag die Annahme nahe, daß unter dem Einfluß der wasserentziehenden Reagentien eine Umlagerung eingetreten war, die es ermöglichte, daß sich das Lacton bildete. Dieses müßte dann die Konfiguration der β- oder ζ-Truxinsäure haben oder die der noch unbekannten Truxinsäure mit allen 4 Substituenten auf einer Seite des Cyclobutanringes. Es zeigte sich aber, daß das fragliche Lacton mit keinem der oben beschriebenen β- oder ζ-Truxin-lactone identisch war. Es blieb deshalb nur das eine Lacton übrig, das der unbekannten Truxinsäure entsprach. Da aber von cand. chem. Starck unter verschiedenen Bedingungen noch ein weiteres isomeres Lacton gefunden wurde, mußte angenommen werden, daß diese Lactone eine gänzlich veränderte Konfiguration hatten. Kischner[9]) berichtet, daß bei der Wasserabspaltung aus tert. Oxyisopropyl-cyclobutan folgende Ringerweiterung eingetreten sei:



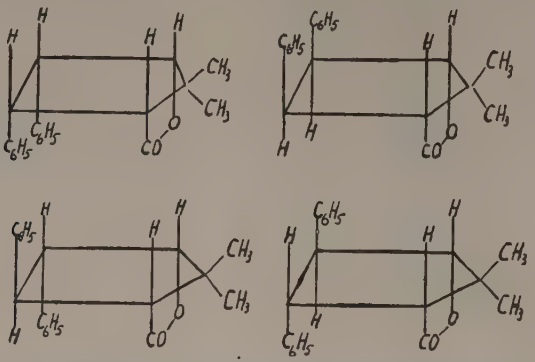


und ganz allgemein können solche Ringerweiterungen bei alicyclischen Alkoholen eintreten, die die Oxygruppe in der Seitenkette enthalten. Der gleiche Reaktionsverlauf ergibt für das fragliche Lacton nachstehende Formel:

[9]) Kischner, C. 1905, II, 761. Ebenda C. 1908, II, 1859.



aus der sich folgende vier stereoisomeren Formen ableiten lassen:

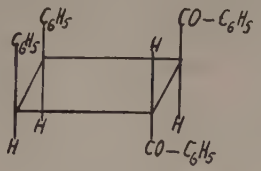


Welche Konfiguration das Lacton hat, läßt sich aus der Darstellung nicht vorhersagen, weil es unbestimmt ist, wieviel Gruppen gewandert sind, und weil aus zwei verschiedenen Oxysäuren der Truxinsäurereihe die gleichen Lactone entstanden sind. Ein Beweis für diese an sich wohl wahrscheinliche Umlagerung konnte noch nicht erbracht werden.

Wird neo-Truxin-b-äthyl-estersäure mit Magnesiumbromphenyl zur Reaktion gebracht, so entsteht eine neo-Truxin-b-diphenyl-oxysäure. Das bei der Methylverbindung beobachtete Diol tritt hier offenbar wegen sterischer Hinderung nicht auf. Bei der Wasserabspaltung aus dieser Oxysäure mit Phosphorpentoxyd in Eisessig bildet sich ein Lacton vom Schmelzpunkt 132°, aber keine ungesättigte Säure. In diesem letzten Fall müßte die Oxygruppe mit einem Wasserstoffatom vom Ring austreten unter Bildung einer semicyclischen Doppelbindung, doch scheint dies in der Reihe der Truxinsäuren niemals einzutreten. Das gleiche Lacton wurde aber von cand. chem. Starck auch aus der δ-Truxinsäure gewonnen, es entspricht also dem 5-Ringtypus.

Die Darstellung der neo-Truxin-a-diphenyl-oxysäure gelingt im Gegensatz zu den obigen Verbindungen in nur etwa 10% Ausbeute nach einer Reaktionsdauer der Grignardmischung von 10 Std. Ein großer Teil der Estersäure wird auffallenderweise unverändert wiedergewonnen: der Rest ist ein sodaunlösliches und unverseifbares

Produkt. Die Möglichkeit, daß es sich um ein neues Lacton handelt, scheidet somit aus. Die Elementaranalyse läßt weiterhin erkennen, daß es auch kein neo-Truxin-tetraphenyl-diol sein kann. Somit kommt nur noch ein neo-Truxin-diketon folgender Formel in Frage:



Ein strikter Beweis für dessen Konstitution konnte der sehr geringen Materialmenge wegen nicht erbracht werden, doch verlief die Reaktion bei Versuchen von Cruse[10]) mit der ε-Truxillsäure in der gleichen Richtung. Die thermische Zersetzung des Diketons ergab eine kristallisierende, ungesättigte Verbindung, die nicht ganz sicher als Stilben erkannt wurde. Das Diketon liefert kein Semicarbazon, was aber nicht abnorm ist, da auch Stobbe[11]) bei seinen Diketonen, denen er gleiche Struktur zuerteilt, nur selten eine Einwirkung von Semicarbazid oder Hydroxylamin erreichte. Bei der Wasserabspaltung aus der in geringer Menge gebildeten neo-Truxin-a-diphenyl-oxysäure geht in diesem Fall ein Lacton vom Schmelzpunkt 165° hervor. Auch dieses ist wieder mit einem der 5-Ringlactone von cand. chem. Starck identisch, sodaß mit den beiden weiteren von cand. chem. Starck erhaltenen Lactonen **sämtliche vier theoretisch möglichen Lactone** der Cyclopentanreihe erhalten wurden.

[10]) Cruse, Diss. Rostock. S. 8.
[11]) Stobbe und Bremer. Journ. f. prakt. Chem. (2) 123. 16 ff (1929).

Beschreibung der Versuche.

Lacton der 3^t, 4^t-Diphenyl-2^c-(tert.oxyisopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (β-Truxin-dimethyl-lacton) Sm: 120/21°.

32 g β-Truxin-äthyl-estersäure werden in 300 ccm abs. Äther gelöst. Dazu kommt, langsam tropfend, die Grignardlösung von 7,3 g Mg und Methylbromid, welches einer Bombe entnommen und gut mit konz. Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet wird. Es bildet sich ein weißer Niederschlag und die Lösung gerät ins Sieden. Es wird noch 1 Std. erwärmt und dann unter guter Kühlung mit verd. Salzsäure zersetzt. Nun wird ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers mit verd. Sodalösung verrieben, in die etwas β-Truxinsäure und Estersäure geht. Das ungelöste Lacton wird aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 120/21°. Das Lacton ist mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton und Äther.

0,1384 g Substanz	0,4173 g CO_2	0,0829 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292,1)	ber: 82,2% C	6,88% H
	gef: 82,2% C	6,70% H

Versuche, das β-Truxin-dimethyl-lacton aufzuspalten.

1) 3 g Lacton werden mit 0,6 g Kali in 100 ccm Wasser verseift. Die schwach alkalische Lösung wird mit Dimethylsulfat geschüttelt; es bildet sich kein Ester.

2) 3 g Lacton werden wie oben verseift und daraus mit Silbernitrat das Silbersalz hergestellt. Dieses wird mit Methyljodid im Überschuß erhitzt. Das entstandene Silberjodid wird abfiltriert. Aus der Methanollösung fällt auf Wasserzusatz wieder Lacton aus.

3) 5 g Lacton werden mit 20 ccm Eisessig 12 Std. im Bombenrohr auf 185° erhitzt. Es tritt keine Aufspaltung oder Umlagerung ein.

4) 2 g Lacton werden mit 10 ccm Anilin 12 Std. im Bombenrohr auf 250° erhitzt. Es bildet sich kein Anilid.

5) 2 g Lacton werden mit 1,5 g Phosphorpentachlorid 12 Std. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Die gesamte Substanz verkohlt.

6) 2 g Lacton werden mit 15 ccm verd. Ammoniak 6 Std. im Bombenrohr auf 220° erhitzt. Nur ein geringer Teil wird aufgespalten.

7) 5 g Lacton werden mit 1 g Kali 6 Std. im Bombenrohr auf 220° erhitzt. Es entsteht eine Spur einer ungesättigten Säure neben Benzoesäure und unverändertem Lacton.

Lacton der 3^t, 4^t-Diphenyl-2^c-(diphenyloxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (β-Truxin-diphenyl-lacton) Sm: 189°.

Die Darstellung des β-Truxin-diphenyl-lactons erfolgt wie oben aus 10,8 g β-Truxin-äthyl-estersäure, 2,4 g Mg und 15,5 g Brombenzol. Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Soda geht etwas Estersäure und Phenol in Lösung. Ungelöst bleibt das Lacton, welches aus Essigester umkristallisiert bei 189° schmilzt. Seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist etwas geringer, als die des β-Truxin-dimethyl-lactons.

7,985 mg Substanz	25,382 mg CO_2	4,060 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416,2)	ber: 86,5% C	5,82% H
	gef: 86,7% C	5,69% H

Lacton der 3^c, 4^t-Diphenyl-2^c-(tert. oxyisopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (ζ-Truxin-dimethyl-a-lacton) Sm: 130°.

Aus 5,4 g ζ-Truxin-a-äthyl-estersäure, 1,2 g Mg und Methylbromid wird wie oben die Grignardreaktion durchgeführt, nur muß 2 Std. lang erhitzt werden. Das entstehende Lacton wird erst aus Eisessig, dann aus Methanol umkristallisiert. Es bilden sich, besonders aus Eisessig, gut ausgebildete Kristalle, die bei 130° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Äther, weniger leicht in Alkohol, Methanol, Eisessig und Benzol.

0,1053 g Substanz	0,3182 g CO_2	0,0633 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292,1)	ber: 82,2% C	6,88% H
	gef: 82,4% C	6,73% H

Lacton der 3^t, 4^c-Diphenyl-2^c-(tert. oxyisopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (ζ-Truxin-b-dimethyl-lacton) Sm: 120°.

Dieses Lacton wird nach der gleichen Vorschrift hergestellt wie das isomere ζ-Truxin-a-dimethyl-lacton. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt es bei 120°. Es ist leicht löslich in Eisessig, sonst nur mäßig.

0,1521 g Substanz	0,4573 g CO_2	0,0943 g H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292,1)	ber: 82,2% C	6,88% H
	gef: 82,0% C	6,94% H

Lacton der 3^c, 4^t-Diphenyl-2^c-(diphenyloxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (ζ-Truxin-a-diphenyl-lacton) Sm: 222°.

Nach der oben angegebenen Vorschrift werden 8 g ζ-Truxin-a-äthyl-estersäure mit der Grignardschen Lösung von 1,8 g Mg und 11,5 g Brombenzol umgesetzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches wird mit sehr viel Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand in Essigsäureanhydrid gelöst. Diese Lösung wird 10 Min. im Sieden gehalten und dann mit Wasser versetzt. Es fällt das Lacton aus, welches aus Eisessig, Methanol oder Dioxan umkristallisiert wird. Sm: *222°*. Das Lacton ist gut löslich in Dioxan, dagegen in Eisessig, Methanol und Alkohol auch in der Siedehitze nur schwer. Die Alkalisalze der freien Oxysäure sind selbst in heißem Wasser äußerst schwer löslich.

3,475 mg Substanz	11,060 mg CO_2	1,800 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416,2)	ber: 86,5% C	5,82% H
	gef: 86,8% C	5,80% H

Lacton der 3^t, 4^c-Diphenyl-2^c-(diphenyloxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (ζ-Truxin-b-diphenyl-lacton) Sm: 164°.

Darstellung und Aufarbeitung sind dieselben wie beim ζ-Truxin-a-diphenyl-lacton. Es wird aus Methanol umkristallisiert und schmilzt bei 164°. Auch in der Löslichkeit stimmen beide Lactone überein.

3,704 mg Substanz	11,800 mg CO_2	1,931 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416,2)	ber: 86,5% C	5,82% H
	gef: 86,9% C	5,83% H

3^c, 4^c-Diphenyl-2^t-(tert. oxyisopropyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. (neo-Truxin-b-dimethyl-oxysäure) Sm: 165/67°.

1 Mol neo-Truxin-b-äthyl-estersäure wird mit 3 Mol Methylmagnesiumbromid wie oben umgesetzt. In die Sodalösung geht dabei die Oxysäure, während das mitentstandene Diol ungelöst bleibt. Die Oxysäure schmilzt zunächst unter Aufschäumen und wird deshalb im Vakuum bei 100° getrocknet. Dann wird sie aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert. Sm: 165/67°. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1118 g Substanz	0,3178 g CO_2	0,0706 g H_2O
$C_{20}H_{22}O_3$ (310,2)	ber: 77,4% C	7,16% H
	gef: 77,5% C	7,07% H

3^c, 4^c-Diphenyl-1^c, 2^t-di-(tert. oxyisopropyl)-cyclobutan. (neo-Truxin-tetramethyl-diol). Sm: 230°.

Bei der Darstellung der neo-Truxin-dimethyl-oxysäure entsteht als sodaunlöslicher Teil das Diol. Dieses wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert und schmilzt dann bei 230°. Es ist in allen Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig löslich.

3,807 mg Substanz	11,350 mg CO_2	2,960 mg H_2O
$C_{22}H_{28}O_2$ (324,2)	ber: 81,4% C	8,70% H
	gef: 81,3% C	8,70% H

3^c, 4^c-Diphenyl-2^t-(isopropylen)-cyclobutan-1^c-cabonsäure. (neo-Truxin-b-ungesättigte Säure). Sm: 141°.

5 g Phosphorpentoxyd werden unter gelindem Erwärmen und starkem Umschütteln in 250 ccm Eisessig bis auf einen kleinen schwarzen Rest gelöst. Von diesem wird die hellgelbe Lösung abgegossen und letztere mit 5 g neo-Truxin-b-dimethyl-oxysäure 2 Std. im Sieden gehalten. Nun wird in Wasser gegossen und, sobald das ausgefallene Öl fest ist, filtriert. Der Filterinhalt wird mit verd. Soda aufgenommen. Es löst sich die ungesättigte Säure, während das durch Umlagerung entstandene Lacton zurück bleibt. Nach dem Einengen der Sodalösung kristallisiert das Natriumsalz der ungesättigten Säure aus. Dieses wird in Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure gefällt. Die freie Säure wird aus Cyclohexan, Pertroläther und verd. Methanol oftmals umkristallisiert. Der Schmelzpunkt steigt dabei auf 141°. Die Säure ist nur in kaltem Petroläther schwer löslich, sonst in allen Lösungsmitteln sehr leicht.

3,407 mg Substanz	10,340 mg CO_2	2,191 mg H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292,1)	ber: 82,2% C	6,88% H
	gef: 82,7% C	7,20% H

Lacton der 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure. Sm: 146°.

Das bei der Darstellung der neo-Truxin b-ungesättigten Säure nebenher gebildete Lacton wird aus Eisessig oder Methanol umkristallisiert. Es schmilzt bei 146°.

3,035 mg Substanz	9,189 mg CO_2	1,825 mg H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292,1)	ber: 82,2% C	6,88% H
	gef: 82,6% C	6,73% H

3^c, 4^c-Diphenyl-2^t-acetyl-cyclobutan-1^c-carbonsäure. Sm: 167°.

Durch die Lösung von 1,3 g neo-Truxin b-ungesättigter Säure in 20 ccm Essigester wird ein Sauerstoffstrom mit etwa 4% Ozongehalt unter Eis-Kochsalz Kühlung geleitet nach den Angaben von Stroh[1]). Nach 3 Std. ist die Ozonisation beendet. Die Lösung bleibt zur Zersetzung des gebildeten Ozonids 12 Std. stehen. Dann wird der Essigester abgedunstet, der Rückstand in wenig Ammoniak aufgenommen und mit konzentrierter Calciumchloridlösung das Kalksalz der Acetylsäure gefällt. Dieses wird abfiltriert und mit verd. Salzsäure zersetzt. Die freie Säure wird aus Methanol umkristallisiert. Es fallen derbe kurze Nadeln aus, die bei 167° schmelzen. Die Säure ist in Petroläther, Ligroin und Xylol schwer löslich, sonst sehr leicht. Die Alkalisalze sind leicht wasserlöslich.

3,804 mg Substanz	10,810 mg CO_2	2,101 mg H_2O
$C_{19}H_{18}O_3$ (294,1)	ber: 77,5% C	6,15% H
	gef: 77,5% C	6,18% H

Das Semicarbazon der Acetylsäure entsteht in wässrig-alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat. Sm: 231°.

3,207 mg Substanz	0,343 ccm N (20° 762 mm)
$C_{20}H_{21}O_3N_3$ (351,2)	ber: 11,9% N
	gef: 12,3% N

3^c, 4^c-Diphenyl-2^t-(diphenyloxymethyl)-cyclobutan-1^c-carbonsäure. Sm: 210°. (neo- Truxin-b-diphenyl-oxysäure).

Die Darstellung erfolgt wie oben aus 5,4 g neo-Truxin-b-äthylestersäure, 1,2 g Mg und 7,8 g Brombenzol. Die Oxysäure wird aus Benzol, dem etwas Eisessig zugefügt ist, umkristallisiert. Sm: 210°. Die Säure ist schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Eisessig, Alkohol und Methanol. Das Natriumsalz ist in Wasser äußerst schwer löslich.

3,530 mg Substanz	10,697 mg CO_2	1,921 mg H_2O
$C_{30}H_{26}O_3$ (434,2)	ber: 82,9% C	6,03% H
	gef: 82,7% C	6,10% H

Der Methylester, mit Diazomethan hergestellt, wird aus Methanol umkristallisiert und schmilzt bei 170°.

---

[1]) Stroh, Diss. Rostock S. 17.

3ᵗ, 4ᵗ-Diphenyl-2ᵗ-(diphenyloxymethyl)-cyclobutan-1ᶜ-carbonsäure. Sm: 222/23°. (neo-Truxin-a-diphenyl-oxysäure).

Die Darstellung dieser Oxysäure erfolgt nach dem gleichen Ansatz wie oben, nur muß die Estersäure 10 Std. mit der Grignardlösung erhitzt werden. Das Reaktionsprodukt wird mit Soda aufgenommen und vom ungelösten Diketon abfiltriert. Die Sodalösung wird angesäuert und das ausfallende Gemisch von Oxysäure und Estersäure in wenig heißem Ammoniak gelöst. Beim Erkalten fällt hieraus das Ammonsalz der Oxysäure aus, welches durch verd. Salzsäure zerlegt und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wird. Sm: 222/23°. Die Säure ist in Alkohol, Methanol und Eisessig leicht löslich.

3,206 mg Substanz	9,704 mg CO_2	1,780 mg H_2O
$C_{30}H_{26}O_3$ (434,2)	ber: 82,9% C	6,03% H
	gef: 82,6% C	6,21% H

Der Methylester wird mittels Diazomethan hergestellt und schmilzt, aus Methanol umkristallisiert, bei 165°.

3°, 4ᶜ-Diphenyl-1ᶜ, 2ᵗ-di-benzoyl-cyclobutan. Sm: 250°. (neo-Truxin-diketon).

Bei der Darstellung der neo-Truxin-a-diphenyl-oxysäure entsteht als sodaunlöslicher Anteil das Diketon. Dieses wird mehrmals aus Eisessig, Methanol oder Benzol umkristallisiert und schmilzt dann bei 250°.

2,865 mg Substanz	9,028 mg CO_2	1,550 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416,2)	ber: 86,5% C	5,82% H
	gef: 85,9% C	6,05% H

Lacton der 2,2, 4,5-Tetraphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure. Sm: 132°.

2 g neo-Truxin-b-diphenyl-oxysäure werden 2 Std. mit einer nach obiger Vorschrift hergestellten Lösung von Phosphorpentoxyd in Eisessig erhitzt. Dann wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag filtriert und mehrmals aus verd. Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Lactons steigt dabei auf 132°. Das Lacton ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

3,308 mg Substanz	10,470 mg CO_2	1,650 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416,2)	ber: 86,5% C	5,82% H
	gef: 86,3% C	5,58% H

Lacton der 2,2, 4,5-Tetraphenyl-3-oxy-cyclopentan-1-carbonsäure. Sm: 165°.

Die Darstellung erfolgt wie oben aus neo-Truxin-a-diphenyl-oxysäure. Sm: 165°. Das Lacton ist schwer löslich in Methanol, leichter in Eisessig.

3,620 mg Substanz	11,501 mg CO_2	1,860 mg H_2O
$C_{30}H_{24}O_2$ (416,2)	ber: 86,5% C	5,82% H
	gef: 86,7% C	5,75% H

Lebenslauf.

Am 12. August 1908 wurde ich, Hans-Erich Friedrich Wilhelm Anker, als Sohn des verst. Major a. D. Kurt Anker und seiner Ehefrau Hedwig Anker, geb. Collignon zu Gent geboren, besitze die deutsche Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession. Ich besuchte die Volksschule zu Saarlouis und Neuwied, dann das Realgymnasium zu Neuwied und Rostock. Hier legte ich Ostern 1928 die Reifeprüfung ab, arbeitete eineinhalb Jahre in einer Elektromotorenfabrik und studierte seit Michaelis 1929 Chemie an der Universität Rostock. Im Juli 1931 bestand ich das Verbandsvorexamen und im März 1933 das Verbandshauptexamen. Daran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.

Herrn Professor Dr. R. Stoermer spreche ich für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbachte, und für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhielt, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

Meine sonstigen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Bachér, Capobus, Füchtbauer, v. Guttenberg, Kunze, Ulich und Walden.